(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



- KOTATA BININDOLIN BININD HARK BANI BANIK BINI KAN DARI HABI HARI BANIN TABAD HIKI DARI DARIM HARI HARI DARI

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 23. Dezember 2004 (23.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/110739 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: 27/20, C08K 3/34, 9/04

B32B 1/08,

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004407

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. April 2004 (27.04.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 26 410.8

12. Juni 2003 (12.06.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Beştimmungsstaaten mit Ausnahme von US): REHAU AG + CO [DE/DE]; Rheniumhaus, 95111 Rehau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STADTHALTER, Peter [DE/DE]; Fürstenforster Strasse 49, 96152 Burghaslach (DE). SCHMIDT, Steven [DE/DE]; An den Waldteichen 41, 95182 Döhlau (DE). HELMREICH, Andreas [DE/DE]; Reuther Weg 1, 96199 Zapfendorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

– Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

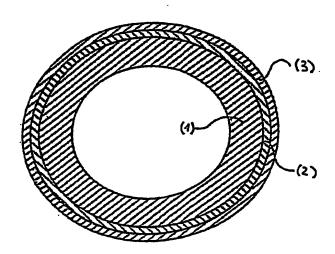
Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERIC DIFFUSION AND WEAR-PROTECTION LAYERS FOR PLASTIC DRINKING WATER SUPPLY LINES

(54) Bezeichnung: POLYMERE DIFFUSIONS- UND VERSCHLEISSSCHUTZSCHICHTEN FÜR TRINKWASSERLEITUNGEN AUS KUNSTSTOFF



für Trinkwasserleitungen.

WO 2004/110739 A1

(57) Abstract: The invention relates to a plastic shaped body, which comprises a polymeric diffusion and wear-protection layer, whereby the shaped body, particularly a plastic pipe, is provided for a drinking water supply line. The invention also relates to a method for producing the shaped body, to the use of specific polymeric compositions as diffusion and wear-protection layers on shaped bodies, and to the use of plastic pipes for drinking water supply lines.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Formkörper aus Kunststoff, umfassend eine polymere Diffusions- und Verschleissschutzschicht, wobei der Formkörper insbesondere ein Kunststoffrohr für eine Trinkwasserleitung ist. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung des Formkörpers, die Verwendung bestimmter polymerer Zusammensetzungen als Diffusions- und Verschleissschutzschichten auf Formkörpern sowie die Verwendung von Kunststoffrohren

Polymere Diffusions- und Verschleißschutzschichten für Trinkwasserleitungen aus Kunststoff

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Formkörper aus Kunststoff, umfassend eine polymere Diffusions- und Verschleißschutzschicht, wobei der Formkörper insbesondere ein Kunststoffrohr für eine Trinkwasserleitung ist. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung des Formkörpers, die Verwendung bestimmter polymerer Zusammensetzungen als Diffusions- und Verschleißschutzschichten auf Formkörpern sowie die Verwendung von Kunststoffrohren für Trinkwasserleitungen.

STAND DER TECHNIK

10

15

20

25 .

Kunststoffformkörper, insbesondere auch Kunststoffrohre werden inzwischen in vielen Bereichen eingesetzt. Ein typsicher Einsatzbereich für Kunststoffrohre ist der Einsatt in Trinkwasserleitungssystemen. Dabei wird üblicherweise ein Kunststoffrohr beispielsweise aus Polyolefinen eingesetzt, insbesondere Polyethylen vernetzt bzw. unvernetzt. Da derartige Kunststoffrohre jedoch häufig die Anforderungen an Verschleißfestigkeit und Diffusionsdichtheit erfüllen, werden derartige Kunststoffrohre häufig mit funktionalen Schichten auf der Innen- und/oder Außenseite sowie innerhalb der Wandung versehen. Diese funktionalen Schichten sollen insbesondere den Grundkörper des Kunststoffrohres vor mechanischen Verschleiß schützen und zusätzlich auch eine Diffusionssperre zur Verfügung stellen. Derartige Diffusionssperren sind insbesondere wichtig, wenn Trinkwasserleistungsrohre in Gegenden verlegt werden, in denen die Böden durch schädliche Substanzen, insbesondere organische Substanzen verunreinigt sind, die bei einem Eindringen in das Trinkwasserrohr die Qualität des Trinkwassers beeinträchtigen würden. Andererseits sind derartige Diffusionssperren aber auch bei Kunststoffrohren sinnvoll, in denen organischen Flüssigkeiten, wie Kraftstoffe oder Alkohole transportiert werden, um einen Austritt dieser Substanzen in den das Rohr umgebenen Boden zu verhindern und gleichzeitig das Kunststoffrohr vor einer chemischen Beanspruchung zu schützen.

Derartige Kunststoffrohre, versehen mit funktionalen Schichten, sind im Stand der Technik bekannt.

So offenbart die EP 0686797 B1 beispielsweise Kunststoffrohre aus Polyolefinen, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, wobei diese Rohre umgeben sind mit Schichten auf der Basis von thermoplastischen Polyestern. Diese thermoplastischen Polyester enthalten spezielle reaktive organische Verbindungen mit Epoxidgruppen und Oxazolingruppen. Die EP 320091 B1 offenbart Kunststoffrohre mit einer gasdichten Zwischenschicht aus Polyvinylalkohol und ähnlichen Polymeren, sowie einer schlagfesten Außenschicht aus Polyamiden, Polyvinylchlorid oder Polyestern. Die EP 0731307 B1 offenbart Trinkwasserrohre aus Polyolefinen mit einer thermoplastischen Diffusionsschutzschicht, wobei die Diffusionsschutzschicht aus Kunststoffen, wie PVDF, EVOH, PPT, PET und PA hergestellt wird, um einen Diffusionsschutz gegenüber Kohlenwasserstoffen zu vermitteln. Gemäß der Offenbarung der EP 0731307 B1 zeigen derartige Materialien eine 15 bis 100-fach geringere Durchlässigkeit für Kohlenwasserstoffe als Polyethylen. Die DE 4132984 C1 offenbart ein Kunststoffrohr aus einem Kernrohr, mit einem darauf angeordneten Mantel aus PVDF. Diese Kunststoff-rohre können durch Coextrusion bzw. durch Ummantelung hergestellt werden und zeigen einen Schutz gegen die Eindiffusion von Giftstoffen.

20

25

30

35

5

10

15

Die DE 4018753 A1 offenbart ein Mehrschichtrohr mit einem thermisch und chemisch resistenten Innenrohr auf Polyolefinbasis, das mittels eines Haftvermittlers fest abdichtend von einem als Diffusionssperre dienenden Rohr aus einem unter den Einsatzbedingungen korrosionsfesten Kunststoff oder Metall umgeben ist. Die Diffusionssperre wird dabei entweder durch einen thermoplastischen Kunststoff erreicht oder durch die Aufbringung einer Metallschicht, beispielsweise durch Vakuumbeschichtung oder Plasmabeschichtung.

Die DE 3207742 C2 offenbart die Verwendung einer Mehrschichtenfolie aus Kunststoff als Umhüllungsschicht für wasserführende Kunststoffrohre.

Diese Mehrschichtenfolie umfasst Gasdiffusionssperrschichten aus einem Laminat von Polyvinylidenchlorid-Polyamid-Polyvinylidenchlorid oder Polyvinylidenchlorid-Polyester-Polyvinylidenchlorid. Die DE 20117411 U1 offenbart ein Mehrschichtkunst-

stoffrohr, umfassend ein Innenrohr, eine Haftvermittlerschicht und eine Sperrschicht, sowie eine zusätzliche zweite Haftvermittlerschicht und ein Außenrohr, wobei die Sperrschicht insbesondere eine gute Sauerstoffdichtigkeit sicher stellen soll. Die Sperrschicht besteht im wesentlichen aus EVOH. Die DE 29606533 U1 offenbart ein Mehrschichtkunststoffrohr, insbesondere für Trinkwasser, Brauchwasser oder Heizungswasser. Dieses Kunststoffrohr zeigt einen ähnlichen Aufbau wie oben für die DE 20117411 U1 beschrieben. Die WO 99/57474 offenbart ein Mehrschichtrohr, insbesondere für Trinkwasser, umfassend ein Grundrohr aus einem polymeren Material, vorzugsweise vernetztem Polyethylen, eine Barriereschicht zur Verhinderung der Diffusion von Wasser durch das Mehrschichtrohr, wobei diese Barriereschicht aus einem flüssigkristallinen Polymer (LCP) besteht. Die EP 921169 A2 offenbart Barriereschichten aus Ormoceren, einer spezifischen polymeren Zusammensetzung.

Die im Stand der Technik bekannten Kunststoffrohre weisen allerdings bestimmte Nachteile auf. So sind häufig die Barriereschichten, insbesondere die Diffusionsbarriereschichten gegen die Eindiffusion von organischen Verbindungen nicht ausreichend verschleißfest bzw. diffusionsdicht, so dass derartige Barriereschichten häufig noch mit einer zusätzlichen Schutzschicht vor mechanischer Beeinträchtigung geschützt werden müssen. Barriereschutzschichten aus flüssigkristallinen Kunststoffen können wiederum mit konventioneller Extrusionstechnik nicht verarbeitet werden, was die Herstellung derartiger Kunststoffrohre technisch komplex und kostenintensiv macht. Kunststoffrohre, die Schutzschichten aus metallischen Elementen umfassen, beispielsweise Polyethylenrohre mit einer Diffusionsschutzfolie aus Aluminium, zeigen wiederum eine schlechte Haftung zwischen dem Grundrohr aus Polyethylen und der Diffusionsschutzfolie, so dass bei der Verlegung derartiger Rohre Probleme auftreten können (Verschiebung der Schutzfolie, was eine Beeinträchtigung der Diffusionssperre bewirkt). Weiterhin sind derartige Rohre sehr biegesteif und damit schwierig zu verlegen.

30

35

5

10

15

20

25

AUFGABE DER ERFINDUNG

Es besteht daher ein Bedarf an verbesserten Kunststoffrohren, die einerseits eine gute Kombination an Diffusionsschutz und mechanischer Stabilität (Verschleißfestigkeit) bieten und andererseits möglichst einfach herstellbar sind. Darüber hinaus

- 4 -

sollten derartige Kunststoffrohre unter möglichst geringem Materialeinsatz herstellbar sein und die Kunststoffrohre sollten gut und sicher verarbeitbar (verlegbar) sein.

KURZE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

5

10

Diese Aufgabe wird durch den in Anspruch 1 definierten Formkörper gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben. Darüber hinaus stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieses Formkörpers zur Verfügung, sowie die Verwendung einer polymeren Zusammensetzung zur Herstellung einer Diffusions- und Verschleißschutzschicht, wie in den Ansprüchen definiert.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

- 15 Figur 1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch ein Kunststoffrohr in Übereinstimmung mit einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung. Dabei benennt (1) eine Grundkörperschicht (Basisrohr, bevorzugt aus PE), (2) eine Kleberschicht und (3) eine Sperrschicht in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung.
- Figur 2 zeigt eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines Kunststoffrohres. Dabei benennen (4) und (5) erfindungsgemäße Sperrschichten und (6) eine dazwischen liegende Grundkörperschicht.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

25

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung detailliert beschrieben.

- Der erfindungsgemäße Formkörper umfasst mindestens eine Grundkörperschicht und mindestens eine Sperrschicht.
- Die mindestens eine Grundkörperschicht umfasst bevorzugt ein Polyolefinmaterial, insbesondere bevorzugt Polypropylen oder Polyethylen (vernetzt bzw. unvernetzt). Die mindestens eine Sperrschicht umfasst eine Mischung aus einem thermoplastischen Kunststoff und einem Schichtsilikat. Dieses Schichtsilikat ist bevorzugt ein organophiles Schichtsilikat.

5

10

15

20 ·

25

einzusetzen.

- 5 -

Die Grundkörperschicht ist dabei für die wesentliche Gestalt und die wesentlichen mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Formkörpers verantwortlich, wobei diese aber durch die Sperrschicht noch weiter verbessert werden. Im Fall der nachfolgend beschriebenen Ausführungsform, in der der erfindungsgemäße Formkörper ein Kunststoffrohr ist, stellt die Grundkörperschicht das Basisrohr zur Verfügung.

Der erfindungsgemäße Formkörper ist bevorzugt ein Hohlkörper, insbesondere bevorzugt entweder ein Behälter mit einer Öffnung, wie eine Flasche, ein Tank oder ähnliches, oder ein Rohr.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung detailliert beschrieben unter Verweis auf ein Kunststoffrohr, insbesondere ein Trinkwasserrohr aus Kunststoff. Die hier als bevorzugt angegebenen Bestandteile und Strukturen gelten jedoch auch für die anderen, oben genannten möglichen Ausgestaltungen des Formkörpers.

Das erfindungsgemäße Kunststoffrohr umfasst mindestens eine Grundkörperschicht aus einem Kunststoff. Diese Grundkörperschicht umfasst bevorzugt ein Polyolefinmaterial, insbesondere bevorzugt Polypropylen oder Polyethylen. Die Dicke dieser Grundkörperschicht ist nicht kritisch und liegt bevorzugt im üblichen Bereich, der für Trinkwasserrohre eingesetzt wird. Demnach beträgt die Wanddicke der Grundkörperschicht des erfindungsgemäßen Kunststoffrohres von 1,5 bis 70 mm, bevorzugt von 2 bis 40mm, bei Außendurchmessern von 16 bis 1600 mm, bevorzugt 30 bis 400 mm. Das Material für die Grundkörperschicht wird üblicherweise ausgewählt unter den üblichen Materialien, die für derartige Kunststoffrohre eingesetzt werden. Bevorzugt hierbei sind die durch Extrusion verarbeitbaren Polyolefine, insbesondere Polyethylen. Es liegt jedoch auch im Rahmen der Erfindung ein vernetztes Polyolefin

Weiterhin umfasst das erfindungsgemäße Kunststoffrohr mindestens eine Sperrschicht. Diese Sperrschicht kann, relativ zur Grundkörperschicht auf der Außenseite oder der Innenseite der Grundkörperschicht angeordnet sein. Eine weitere mögliche Alternative ist es, die Sperrschicht zwischen zwei Grundkörperschichten einzulagern, so dass das erfindungsgemäße Kunststoffrohr eine innenliegende Grundkörper-

5

35

schicht umfasst, darauf vorgesehen eine Sperrschicht und darauf wiederum eine zweite Grundkörperschicht.

Die Anzahl der Sperrschichten ist nicht beschränkt, jedoch hat es sich gezeigt, dass eine erfindungsgemäße Sperrschicht bereits eine ausreichende Diffusionsschutzwirkung und Verschleißfestigkeit ergibt, so dass eine erfindungsgemäße Sperrschicht bevorzugt ist. Es können aber auch zwei oder mehr Sperrschichten vorgesehen werden.

Neben den erfindungswesentlichen Schichten (Grundkörperschicht und Sperrschicht), kann das erfindungsgemäße Kunststoffrohr noch zusätzliche funktionale Schichten aufweisen, wie Kleberschichten und Abdeckungsschichten. Kleberschichten können insbesondere dann eingesetzt werden, wenn eine weitere Verbesserung der Haftung zwischen Grundkörperschicht und Sperrschicht erwünscht ist. Die Materialien für derartige Kleberschichten sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Kunststoffrohre bekannt und umfassen beispielsweise chemisch funktionalisierte Polyolefine.

Die optional vorzusehenden Abdeckungsschichten können aus üblichen Materialien erstellt werden, wobei sich insbesondere auch thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe, wie Polyolefine, Polyamide, Polyester oder ähnliche anbieten.

Zusätzlich kann das erfindungsgemäße Kunststoffrohr auch noch zusätzliche konventionelle Sperrschichten aus konventionellen Materialien umfassen.

Derartige zusätzliche Sperrschichten, beispielsweise aus EVOH können die mögliche Schadstoffpermeation weiter verringern. Zusätzlich hatte sich gezeigt, dass insbesondere EVOH ein Material ist, das als sehr guter zusätzlicher Haftvermittler zu den erfindungsgemäßen Sperrschichtmaterialien dient, so dass untrennbar miteinander verbundene Schichten erhalten werden können.

30 Mögliche Alternativen für EVOH in den zusätzlichen konventionellen Sperrschichten sind Barrierewerkstoffe, wie PVDC, PAN-Copolymere, PPS, LCP, Fluorchlorkohlenwasserstoffpolymere oder thermoplastische Epoxidharze.

Insbesondere eine Kombination einer konventionellen Sperrschicht aus EVOH mit einer darüberliegenden erfindungsgemäßen Sperrschicht, wobei diese bevorzugt als

thermoplastisches Material ein Polyamid umfasst, kann eine außerordentliche Diffusionssperrwirkung ergeben. Dabei wirkt es sich auch positiv aus, dass die erfindungsgemäße Sperrschicht die konventionelle Sperrschicht aus EVOH vor Feuchtigkeitseinwirkung schützt, was die Funktion der EVOH-Schicht sichert.

5

10

Die in der erfindungsgemäßen Sperrschicht eingesetzte Zusammensetzung umfasst mindestens einen thermoplastischen Kunststoff und mindestens ein Schichtsilikat.

Der thermoplastische Kunststoff wird vorzugsweise ausgewählt unter Polyamiden, Polyestern, Polyolefinen, PAN-Copolymere, PPS, Poly(ethen-co-vinylacetat) und EVOH. Bevorzugt sind dabei die Polyamide und EVOH, insbesondere PA6, PA66, PA11, PA12, teil- oder vollaromatische Polyamide und Polyamidcopolymere. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Polyamide, wobei PA6 am stärksten bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Schichtsilikate (Phyllosilikate) können ausgewählt werden unter Serpentin, Kaolinit, Talk, Pyrophillit und Glimmermaterialien, wobei insbesondere Vermicullit, Illit, Montmorillonit und Beidellit bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt ist Montmorillonit. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Schichtsilikate sind bevorzugt organophile Schichtsilikate, beispielsweise hergestellt in Übereinstimmung mit den Verfahren, offenbart in US-A-4,739,007, US-A-5,385,776 und US-A-5,747,560.

Die dort offenbarten Herstellungsverfahren für organophile Schichtsilikate und deren Mischungen mit thermoplastischen Materialien, insbesondere Polyamiden, sind hier durch Verweis mit umfasst.

25

30

35

In der Zusammensetzung, die in der erfindungsgemäßen Sperrschicht eingesetzt wird, liegt das Schichtsilikat in einer Menge von 0,05 bis 80 Gew.% vor, bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 Gew.%.

Die jeweilige Menge an Schichtsilikat kann in Abhängigkeit vom beabsichtigten Einsatzzweck des Kunststoffrohrs ausgewählt werden. Ein bevorzugter Anteil an Schichtsilikat in der Zusammensetzung beträgt von 3 bis 6 Gew.%, insbesondere bevorzugt 4 bis 5 Gew.%. Ein besonders bevorzugtes Material, umfassend einen thermoplastischen Kunststoff und ein organophiles Schichtsilikat ist eine Mischung aus Polyamid 6 mit organophilem Montmorillonit. Ein derartiges Material ist unter der Bezeichnung Durethan KU2-2601 von der Bayer AG kommerziell erhältlich.

5

10

15

20

35

Die erfindungsgemäßen Sperrschichten ermöglichen eine mindestens vergleichbare Diffusionssperrwirkung wie die Üblichen im Stand der Technik eingesetzten Barrierewerkstoffe (mindestens 15 bis 100-fache geringere Durchlässigkeit als eine Grundkörperschicht aus Polyolefinen gegenüber Kohlenwasserstoffen), bei gleichzeitig deutlich verbesserter Verschleißfestigkeit.

Unter Berücksichtigung der oben gemachten Ausführungen ergeben sich somit für erfindungsgemäße Kunststoffrohre die folgenden bevorzugten Strukturen (jeweils von innen nach außen):

Grundkörperschicht / Sperrschicht; Grundkörperschicht / Kleberschicht / Sperrschicht; Grundkörperschicht / Kleberschicht / konventionelle Sperrschicht / Sperrschicht; Grundkörperschicht / Kleberschicht / konventionelle Sperrschicht / Kleberschicht / Kleberschicht / Sperrschicht / Abdeckungsschicht; Grundkörperschicht / Sperrschicht / Kleberschicht / Sperrschicht / Grundkörperschicht / Grundkörperschicht / Kleberschicht / Grundkörperschicht / Kleberschicht / Grundkörperschicht / Kleberschicht / Grundkörperschicht / Kleberschicht / Grundkörperschicht; Sperrschicht / Abdeckungsschicht; Sperrschicht / Kleberschicht / Grundkörperschicht / Kleberschicht / Kleberschicht / Kleberschicht / Grundkörperschicht; Sperrschicht / Kleberschicht / Kleberschicht / Sperrschicht; Sperrschicht / Kleberschicht / Kleberschicht / Kleberschicht / Sperrschicht / Kleberschicht / Kleberschicht / Kleberschicht / Sperrschicht / Kleberschicht / Kleberschicht

Die oben gegebene Aufzählung summiert lediglich bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung und sollte nicht beschränkend aufgefasst werden. Die Dicken der jeweiligen Schichten sind nicht kritisch und können je nach beabsich-

tigtem Einsatzzweck ausgewählt werden. Die folgenden Bereiche haben sich jedoch als geeignet erwiesen:

Grundkörperschicht: 1,5 bis 70 mm, bevorzugt 2 bis 40 mm Sperrschicht: 0,05 bis 3 mm, bevorzugt 0,1 bis 1,0 mm Kleberschicht: 0,03 bis 2,0 mm, bevorzugt 0,05 bis 0,5 mm

berschicht / Grundkörperschicht / Kleberschicht / Sperrschicht

30 Konventionelle Sperrschicht: 0,05 bis 2 mm, bevorzugt 0,1 bis 1,0 mm Abdeckungsschicht: 0,05 bis 2 mm, bevorzugt 0,1 bis 0,5 mm

Erfindungsgemäß hat sich gezeigt, dass die in der Sperrschicht eingesetzte Zusammensetzung überraschenderweise dazu in der Lage ist, die eingangs geschilderten Probleme des Standes der Technik zu überwinden. Die Verwendung der oben defi-

5

10

15

20

25

nierten Sperrschichtzusammensetzung ergibt zum einen eine sehr verschleißfeste Sperrschicht. Der Zusatz bereits sehr geringer Mengen an Schichtsilikaten erhöht, insbesondere bei den Polyamiden, die Ritzfestigkeit außerordentlich, so dass, unabhängig von der Schichtdicke der Grundkörperschicht, die Dicke der Sperrschicht bei allen Rohrdurchmessern und Dicken der Grundkörperschicht etwa konstant gehalten werden kann. Dies bedeutet insbesondere bei größeren Rohren eine enorme Materialersparnis, im Vergleich mit den konventionellen Sperrschichtmaterialien, bei denen ein Anstieg der Schichtdicke des Grundkörpers immer eine Erhöhung der Schichtdicke der Sperrschicht erforderlich macht. Gleichzeitig erhöht die Verwendung der erfindungsgemäß eingesetzten Sperrschichtzusammensetzung die Schutzwirkung gegen Schadstoffpermeation, so dass die erfindungsgemäße Ausgestaltung des Kunststoffrohrs ein extrem widerstandsfähiges System gegen Schadstoffpermeation und mechanische Beschädigung bietet. Gleichzeitig bleibt das Rohr dabei hinreichend flexibel und wickelbar, so dass eine einfache Verarbeitbarkeit in der Endanwendung sichergestellt ist.

Somit kann das erfindungsgemäße Kunststoffrohr insbesondere im Bereich der Trinkwasserleitungen eingesetzt werden, da eine ausreichende Sicherung der Grundkörperschicht vor mechanischer Beschädigung und auch vor Schadstoffpermeation gegeben ist.

Erfindungsgemäße Rohre können aber auch in Bereichen eingesetzt werden, in denen eine Permeation von Stoffen aus dem erfindungsgemäßen Rohr in den umgebenden Boden verhindert werden soll, da die erfindungsgemäße Sperrschicht auch die Permeation aus dem Rohr heraus ausreichend behindert. Somit eignen sich die erfindungsgemäßen Kunststoffrohre auch für Kraftstoffleitungen oder Prozessleitungen, in denen Alkohol oder ähnlich organische Verbindungen bzw. Zwischenprodukte geleitet werden.

30 Gleichzeitig ist das erfindungsgemäße Kunststoffrohr durch übliche Verbindungstechniken verarbeitbar, beispielsweise durch Abtragen der Schutzschicht und Verschweißung mittels Heizwendelschweißen. Verbinden von Kunststoffrohrenden auch ohne Abtragen der Schutzschicht durch Stumpfschweißen, durch Schiebehülsenverbindungen bzw. durch Polymer-Fittings. Je nach beabsichtigtem Verwendungszweck kann dabei durch die Auswahl der gegebenenfalls einzusetzenden optionalen

Schichten (wie Kleberschichten) eine schwache Haftung oder eine starke Haftung der Sperrschicht zur Grundkörperschicht eingestellt werden. Soll beispielsweise das erfindungsgemäße Trinkwasserrohr durch Schweißverbindung verbunden werden, so kann durch eine geeignete Auswahl der Kleberschicht eine schwache Haftung der Sperrschicht zur Grundkörperschicht eingestellt werden, was die Vorbereitung zum Schweißvorgang erleichtert. Bei einer grabenlosen Verlegung steht insbesondere eine gute Haftung der Sperrschicht im Vordergrund, da eine erhöhte Sicherheit erforderlich ist, so dass in diesem Fall eine gute Haftung zwischen Sperrschicht und Grundkörperschicht erwünscht ist.

10

15

20

25

30

35

5

Neben der Haftvermittlung können die optional vorzusehenden Kleberschichten aber auch weitere Funktionen übernehmen. Die Kleberschicht kann zum Beispiel pigmentiert werden, was die Lichtdurchlässigkeit des Kunststoffrohrs weiter verringert, so dass ein mögliches Algenwachstum in nicht lichtgeschützt verlegten Trinkwasserleitungen verhindert werden kann.

Die dazu üblicherweise eingesetzten Pigmente und Farbstoffe sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Kunststoffrohre bekannt. Gleichzeitig kann diese Kleberschicht auch eine Basis für Signierungen bieten, da eine ent-sprechende Anbringung von Signierungen insbesondere auf Polyethylengrundkörperschichten nur sehr schwer möglich ist. Die oben genannte Pigmentierung kann darüber hinaus auch einen zusätzlichen UV-Schutz für die Grundkörperschicht zur Verfügung stellen.

Die Kunststoffrohre der vorliegenden Erfindung bieten darüber hinaus den Vorteil, dass sie durch konventionelle Coextrusionsverfahren bzw. durch Ummantelungsextrusion hergestellt werden können. Da die wesentlichen Bestandteile der jeweiligen Schichten des erfindungsgemäßen Kunststoffrohrs thermoplastisch verarbeitbar sind, kann auf konventionelles Extrusionsequipment zurückgegriffen werden. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das extrudierte Basisrohr (Grundkörperschicht) unmittelbar nach der Extrusion in der Strecke mit der Sperrschicht ummantelt wird, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Aufbringung der weiteren optionalen Schichten, wie Kleberschichten, konventionelle Sperrschichten und/oder Abdeckungsschichten.

Die vorliegende Erfindung stellt darüber hinaus die Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend ein thermoplastisch verarbeitbares Polymer und ein Schichtsilikat zur Erzeugung einer Diffusionsschutzschicht bzw. Verschleißschutzschicht zur Verfügung. Die oben im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Kunststoffrohr angegebenen bevorzugten Ausführungsformen gelten auch im Hinblick auf die erfindungsgemäße Verwendung.

5 Die vorliegende Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele illustriert.

Herstellungsverfahren:

Die folgenden detailliert aufgelisteten Kunststoffrohre wurden hergestellt durch Extrusion von Polyethylenmaterialien, um ein Basisrohr (Grundkörperschicht) zu ergeben. Es wurden dann die im folgenden aufgelisteten zusätzlichen Schichten aufgebracht.

15

20

Beispiel 1

Basisrohr aus PE100 (Hostalen CRP 100 blue), Abmessung (Durchmesser x Wanddicke (in mm)) 110x10; Kleberschicht Orevac 18303 S, Schichtdicke 0,06mm; Sperrschicht PA6 - Nanocomposite (Durethan KU2-2601), Schichtdicke 0,5mm

Beispiel 2

Basisrohr PE100 (Finathene XS10H (blau)), Abmessung 400x23,7; Kleberschicht Orevac 18303 S, Schichtdicke 0,06mm; Sperrschicht PA6 - Nanocomposite, Schichtdicke 0,5mm

Beispiel 3

30 Basisrohr PE-Xa, Abmessung 32x2,9; Kleberschicht Orevac 18303S, Schichtdicke 0,06mm; konventionelle Sperrschicht EVOH (EVAL FP101B), Schichtdicke 0,1mm; Sperrschicht PA6 - Nanocomposite, Schichtdicke 0,5mm

Beispiel 4

35

Basisrohr PE100 (ELTEX TUB 124 (blau)), Abmessung 32x2,9; Kleberschicht Orevac 18303S, Schichtdicke 0,06mm; konventionelle Sperrschicht LCP-Verbundfolie

(Vectran Cast Film, Ticona), Schichtdicke 0,09mm; Kleberschicht Orevac 18303S, Schichtdicke 0,06mm; Sperrschicht PA6 - Nanocomposite, Schichtdicke 0,5mm

Die oben geschilderten Beispiele eigenen sich für die Trinkwasserversorgung, da eine ausreichende Diffusionssperre gegen Geruchs- und Geschmacksstoffe für die Verlegung in kontaminierten Böden vorhanden ist. Die Diffusionssperre (PA6 - Nanocomposite) bietet auf Grund ihrer außerordentlichen mechanischen Festigkeit auch eine ausreichende Verschleißsicherheit auf der Außenseite für die grabenlose Verlegung.

10

5

- Patentansprüche -

Patentansprüche

- Formkörper umfassend mindestens eine Grundkörperschicht und mindestens eine Sperrschicht, wobei die mindestens eine Sperrschicht mindestens ein Schichtsilikat und mindestens einen thermoplastischen Kunststoff umfasst.
- 5 2. Formkörper nach Anspruch 1, wobei der Formkörper als Rohr ausgestaltet ist.
 - 3. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Schichtsilikat ein organophiles Schichtsilikat ist.

10

- 4. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der thermoplastische Kunststoff für die Sperrschicht ausgewählt ist unter Polyamiden, Polyestern, Polyolefinen, PAN-Copolymere, PPS, und EVOH.
- Formkörper nach Anspruch 4, wobei der thermoplastische Kunststoff ein Polyamid ist.
 - 6. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, weiter umfassend mindestens eine Kleberschicht.

20

- 7. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, weiter umfassend mindestens eine konventionelle Sperrschicht.
- 8. Formkörper nach einem der vorsfehenden Ansprüche, wobei die Grundkör-25 perschicht ein thermoplastisches Polyolefin umfasst.
 - 9. Formkörper nach Anspruch 8, wobei das thermoplastische Polyolefin ausgewählt ist unter Polyethylen und Polypropylen.

10. Formkörper nach einem vorstehenden Ansprüche, wobei die mindestens eine Sperrschicht eine Zusammensetzung umfasst, enthaltend mindestens ein Polyamid und mindestens ein organophiles Schichtsilikat.

5 ·

- 11. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Schichtsilikat in der Sperrschicht in einer Menge von 1 bis 50 Gew.% enthalten ist.
- 10 12. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die mindestens eine Sperrschicht eine Schichtdicke von 0,05 bis 3 mm aufweist.
 - 13. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend die Extrusion der mindestens einen Grundkörperschicht und anschließende Aufbringung der mindestens einen Sperrschicht.
 - 14. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend die Coextrusion der mindestens einen Grundkörperschicht und der mindestens einen Sperrschicht.

20

15

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei die mindestens eine Grundkörperschicht als Rohr ausgeformt ist und die mindestens eine Sperrschicht auf die Außenoberfläche und/oder die Innenoberfläche des Rohrs aufgebracht wird.

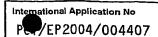
25

- 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis15, wobei die mindestens eine Grundkörperschicht als Rohr ausgeformt ist und die mindestens eine Sperrschicht in die Wandung des Rohrs eingebracht wird.
- 30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, weiter umfassend die Aufbringung einer Kleberschicht zwischen der Grundkörperschicht und der Sperrschicht.

- 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 13 bis 17, weiter umfassend die Aufbringung einer konventionellen Sperrschicht zwischen der Kleberschicht und der Sperrschicht.
- 5 19. Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend mindestens einen thermoplastischen Kunststoff und mindestens ein Schichtsilikat zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit und der Diffusionssperrwirkung eines Kunststoffrohres.
- Verwendung nach Anspruch 19, wobei das mindestens eine Schichtsilikat ein
 organophiles Schichtsilikat ist.
 - 21. Verwendung nach einem der Ansprüche 19 oder 20, wobei das Schichtsilikat in der Zusammensetzung in einer Menge von 1 bis 50 Gew.% vorliegt.
- 15 22. Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Rohr für Trinkwasserleitungen, Gasleitungen, Abwasserleitungen, Fernwärmeleitungen sowie Industrieleitungen.
- 20 Rehau, den 06.06.03 dr.schi-zdd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT





A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B1/08 B32E B32B27/20 C08K3/34 C08K9/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B C08K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. P,X EP 1 333 052 A (EMS CHEMIE AG) 1-11,6 August 2003 (2003-08-06) 13-17, 19-22 paragraphs '0035!, '0037!; claims 1,4,7,8,15,21 1,2,4, WO 99/57474 A (JOHANSSON BENGT; WIRSBO X 6-9, BRUKS AB (SE)) 11-13, 11 November 1999 (1999-11-11) cited in the application 15,17, 19,22 example 2 Α US 5 385 776 A (MAXFIELD MACRAE ET AL) 3,10 31 January 1995 (1995-01-31) cited in the application column 12, lines 14-17-30 column 7, lines 51-68 - columns 8-10; claim 1 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another diation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of malling of the International search report 07/10/2004 24 September 2004 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Petent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Derz, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/004407

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1333052	Α	06-08-2003	DE	10204395 A1	18-09-2003
			EP	1333052 A1	06-08-2003
			JP	2003247672 A	05-09-2003
			US	2003190444 A1	09-10-2003
WO 9957474		11-11-1999	SE	513735 C2	30-10-2000
		•	ΑT	253192 T	15-11-2003
			AU	4305199 A	23-11-1999
			DE	69912418 D1	04-12-2003
			DE	69912418 T2	22-07-2004
			EE	200000634 A	15-04-2002
			EP	1075617 A1	14-02-2001
			RU	2224160 C2	20-02-2004
			SE	9801586 A	07-11-1999
			WO	9957474 A1	11-11-1999
US 5385776		31-01-1995	CA	2148913 A1	26-05-1994
			EΡ	0668888 A1	30-08-1995
			JΡ	8503250 T	09-04-1996
			WO	9411430 A1	26-05-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



Internationales Aktenzeichen
Por/EP2004/004407

A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B32B1/08 B32B27/20 C08K3/34	C08K9/04	
	·		
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	le)	
	B32B C08K	•	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfsloff gehörende Veröffentlichungen, so	well diese unter die recherchierten Gebiete i	allen
Während de	er Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegriffe)
EPO-In	ternal		
C. ALS WI	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Ρ,Χ	EP 1 333 052 A (EMS CHEMIE AG) 6. August 2003 (2003-08-06)	-	1-11, 13-17, 19-22
	Absätze '0035!, '0037!; Ansprüch 1,4,7,8,15,21	ie	
X	WO 99/57474 A (JOHANSSON BENGT ; BRUKS AB (SE)) 11. November 1999 (1999-11-11) in der Anmeldung erwähnt	WIRSBO	1,2,4, 6-9, 11-13, 15,17, 19,22
	Beispiel 2		19,22
A	US 5 385 776 A (MAXFIELD MACRAE 31. Januar 1995 (1995-01-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 12, Zeilen 14-17-30 Spalte 7, Zeilen 51-68 - Spalten Anspruch 1		3,10
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamille	
'A' Veröffe aber 'E' âlteres Anme 'L' Veröffe schel ande soll o ausge 'O' Veröffe dem 'P' Veröffe dem '	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : intilichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist intilichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbertcht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht sintlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach peanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfinderischer Tätigke werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Factmann i *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden tung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf chtet werden tung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet parender mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist Patentfarnille ist
	Abschlusses der Internationalen Recherche 24. September 2004	Absendedatum des Internationalen Rec 07/10/2004	herchenberichts
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevolmächligter Bedlensteter Derz, T	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlick ein, die zur selben Patentfamilie gehören

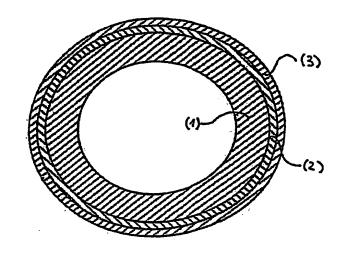


	nerchenbericht s Patentdokumer	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 13	333052	A	06-08-2003	DE EP JP US	10204395 1333052 2003247672 2003190444	A1 A	18-09-2003 06-08-2003 05-09-2003 09-10-2003
WO 99	957474	Α	11-11-1999	SE AT AU DE DE EP RU SE WO	69912418 69912418 200000634	T A D1 T2 A A1 C2 A	30-10-2000 15-11-2003 23-11-1999 04-12-2003 22-07-2004 15-04-2002 14-02-2001 20-02-2004 07-11-1999 11-11-1999
US 5:	385776	A	31-01-1995	CA EP JP WO	2148913 0668888 8503250 9411430	A1 T	26-05-1994 30-08-1995 09-04-1996 26-05-1994

PCT/EP2004/004407

<u>Figuren</u>

FIGUR 1



FIGUR 2

